

CFO 13929.05/48

日 本 国 特 許
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 9月30日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第278649号

出 願 人

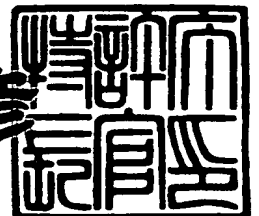
Applicant (s):

キヤノン株式会社

1999年11月12日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平11-3078876

【書類名】 特許願

【整理番号】 3906102

【提出日】 平成11年 9月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 03/00
H01M 02/00

【発明の名称】 ゲル電解質

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 堀切 智成

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077698

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 勝広

【選任した代理人】

【識別番号】 100098707

【弁理士】

【氏名又は名称】 近藤 利英子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703883

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゲル電解質

【特許請求の範囲】

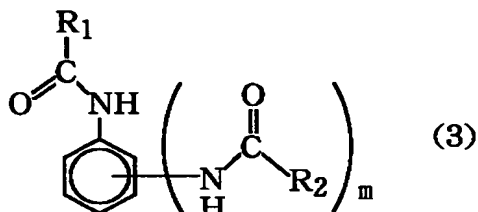
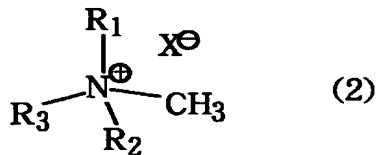
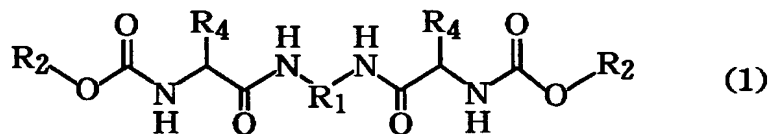
【請求項 1】 少なくとも、ゲル化剤及び動作温度下で液体状の高イオン伝導性物質から構成されていることを特徴とするゲル電解質。

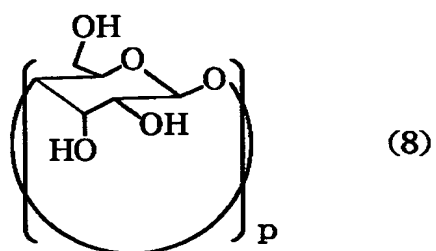
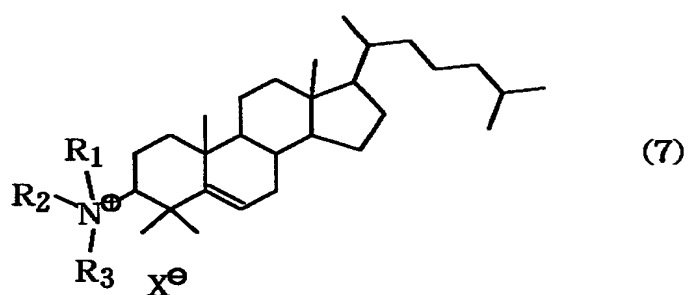
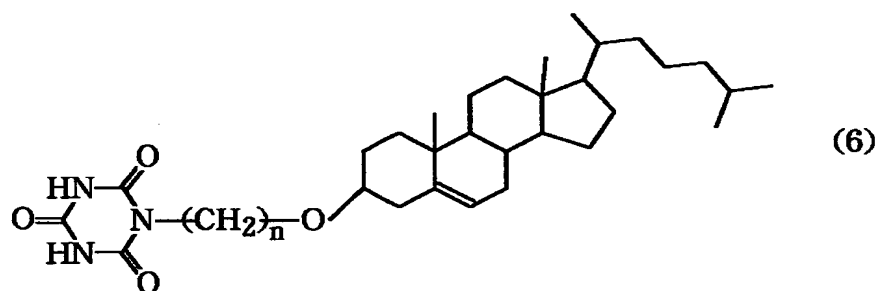
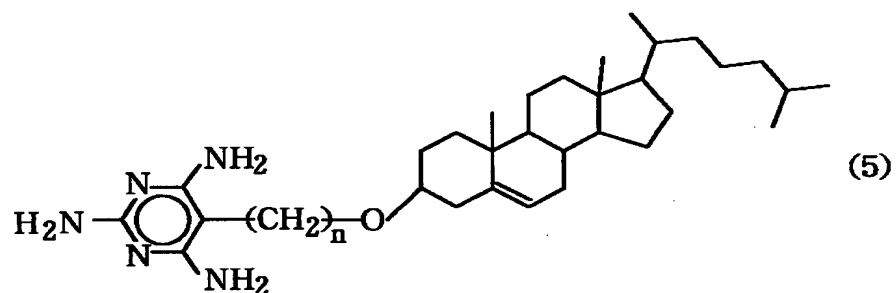
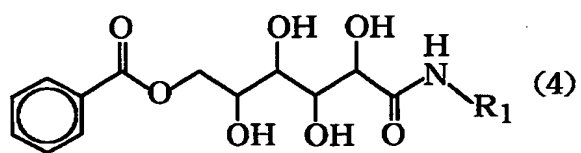
【請求項 2】 液体状の高イオン伝導性物質が、液体電解質である請求項 1 に記載のゲル電解質。

【請求項 3】 ゲル化剤が、水素結合、配位結合等の分子間相互作用により高分子状会合体を形成してゲル化する自己組織性化合物である請求項 1 に記載のゲル電解質。

【請求項 4】 自己組織性化合物が、水素結合性を有する置換基として水酸基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基及びアンモニウム基のうちの少なくとも 1 種を有する化合物である請求項 3 に記載のゲル電解質。

【請求項 5】 自己組織性化合物が、下記の式 (1) ~ (8) で表わされる化合物から選ばれた 1 種類以上である請求項 3 又は 4 に記載のゲル電解質。





(式(1)～(8)中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は水素原子、炭素数1～29の直鎖脂肪族炭化水素基又は分岐鎖脂肪族炭化水素基を表わし、 R_4 は水素原子、アルキ

ル基又は芳香族基を表わし、Xはハロゲン原子を表わし、pは6～8の数を表わし、mは0～5の数を表わし、nは0～29の数を表わす。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はゲル電解質に関し、特に、電池、コンデンサ、電気化学センサー、又はエレクトロクロミック素子等の電気化学素子の電解質として利用される固体電解質薄膜に使用することができるゲル電解質に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電池等の各種電気化学素子の技術進歩に伴い、電解質の重要性が高まってきた。従来、多くの電気化学素子の電解質には、水或いは有機溶媒に支持電解質を溶解した液体電解質が用いられていた。しかし、液体電解質は、電池等の電気化学素子の長期保存による、経時変化や破損による電解液の漏洩や、電気化学素子自体の小型化・薄型化が困難であるという問題を有する。このため、電解質を固体化させ、取り扱いが容易で安全性が高く、且つイオン輸率の大きい固体薄膜電解質材料の研究開発が活発に行われてきた。

【0003】

アルミナ等の無機固体電解質は、常温でのイオン伝導度が低いため、主に高分子系の材料が研究されている。高分子系固体電解質の研究には、大きく二つのアプローチがある。一つは、網の目状になったポリマーマトリックス中に液体電解質を包含するタイプのゲル電解質である。このようなゲル電解質は、モノマーを混合した液体電解質中で重合反応を行うことにより、液体電解質で膨潤した重合体を作製したり、予め重合したポリマーマトリックスに液体電解質を浸して、ポリマーを膨潤させて作製する。このようなゲル電解質においては、ポリマーマトリックスは基本的に液体電解質を包含する機能を有するだけで、イオン伝導には寄与しない。このようなゲル電解質において、主としてイオン伝導を担うのは、ポリマーマトリックス中の液体電解質である。このようなゲル電解質では、イオンは、ポリマーマトリックス中で比較的自由に移動できるため、ゲル電解質のイ

オン伝導度は液体電解質に準じる値を示す。

【0004】

もう一つは、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド或いはこれらの誘導体や共重合体等のポリエーテル構造を有するポリマーに、支持電解質を溶解したタイプの高分子系固体電解質である。このようなポリエーテル構造を有するポリマーは、エーテル構造の酸素原子4個で1価のカチオン1個を溶解することができる。このカチオンが、高分子鎖のエーテル構造をホッピングしながら伝導してゆく。以上に挙げたような固体電解質は、基本的に液体を含まないため、電解液が漏液する可能性は低い。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、後者のような従来の高分子系固体電解質は、電解液をゲル化するには、上記の高分子ポリエーテルを大量に入れる必要があり、その結果、得られたゲル電解質では元の電解液よりその伝導度が著しく低下するという難点があった。

【0006】

一方、水素結合等の分子間力を駆動力にして、繊維状会合体を形成する自己組織性を有する化合物（自己組織性化合物）は、少量の添加で液体をゲル化することができることが知られている。この自己組織性化合物は、繊維状会合体が網目状に絡み流動性を失い、その隙間に流体が取り込まれてゲル化するため、従来の高分子の3次元架橋構造や、寒天やゼラチン等の天然高分子によるランダムな水素結合による網目鎖構造と違い、材料として柔軟で、精緻な機能を持たせることが可能である。又、このような自己組織性化合物は、少量の添加で液体をゲル化させること、これらのゲル状物質（会合体）の大きさがポリマー鎖より大きいことから、イオン輸率の大きい有機薄膜電解質の形成が可能である。更に、電解質自体を溶媒で溶解させる必要がない液体電解質を用いることにより、伝導度の低下を抑えることもできる。

【0007】

これまでに、このような自己組織性化合物と液体電解質を用いたゲル電解質と

して、ジベンジリデンソルビトール誘導体を用いた例（特許第2,599,763号公報）がある。しかし、一般にジベンジリデンソルビトール誘導体は比較的安定性に乏しく、温度や水分等の作用によりベンズアルデヒド類を遊離して異臭を発生し、場合によっては着色を与えることが知られている。従って、長期に渡る安定性を得るためには、これにソルビン酸、ソルビン酸カリウム、アルカリ金属化合物、又はアルカリ性有機アミン化合物等の安定化剤を加えなければならない（特公平7-17648号公報、特公平5-202055号公報）。

そこで、本発明の目的は、少ない添加量で電解液をゲル化できるゲル化剤を用いることにより、伝導度の低下をできるだけ抑え、且つ化学的に安定なゲル電解質を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記の目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、少なくとも、ゲル化剤及び動作温度下で液体状の高イオン伝導性物質から構成されていることを特徴とするゲル電解質を提供する。

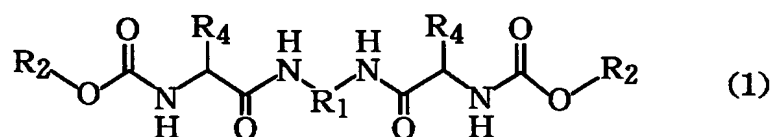
【0009】

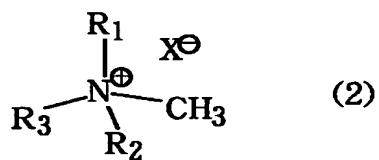
【発明の実施の形態】

次に好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

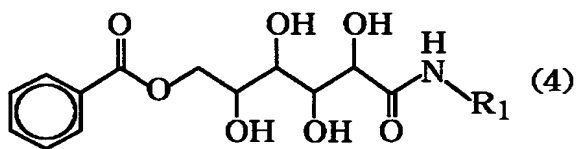
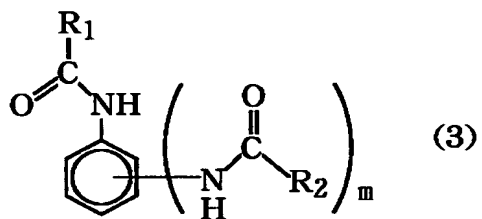
本発明では前述の目的を達成するために検討した結果、ゲル化剤、特に水素結合、配位結合等の分子間相互作用により高分子状会合体を形成してゲル化する自己組織性化合物、例えば、下記式（1）～式（8）で表される化合物を、動作温度下で液体状の高イオン伝導性物質（以下「液体電解質」という）に添加することにより、該液体電解質がゲル化し、これがゲル電解質として使用できることを見出した。

【0010】

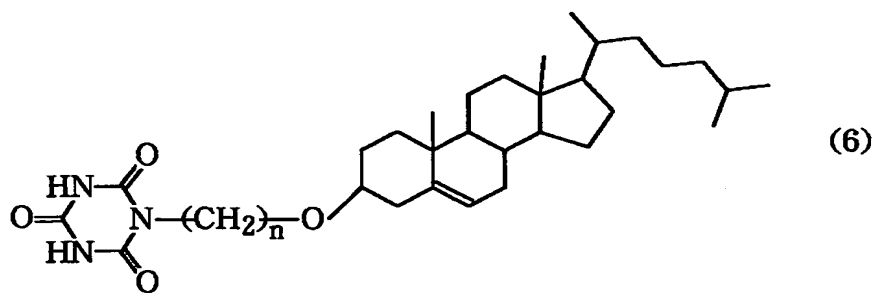
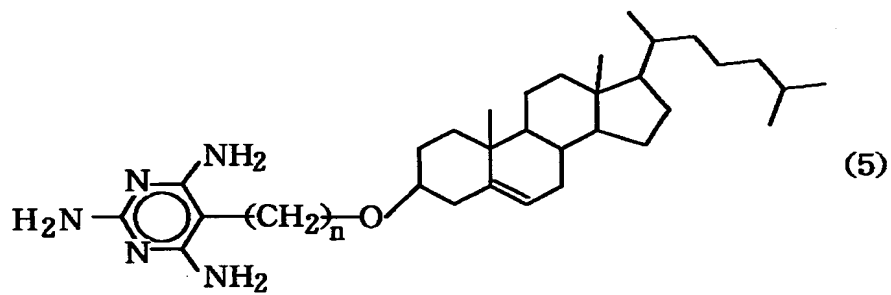




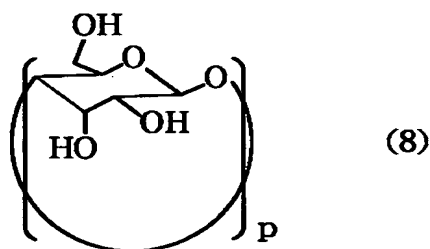
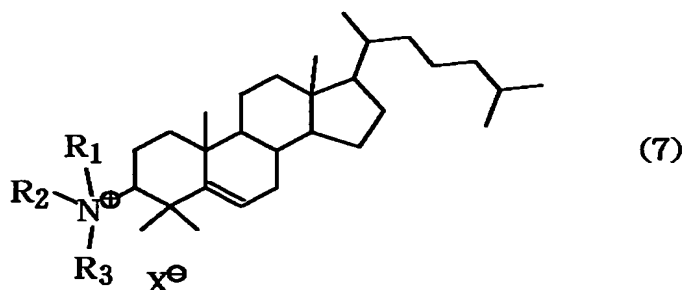
【 0 0 1 1 】



【 0 0 1 2 】



【0013】



(式(1)～(8)中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は水素原子、炭素数1～29の直鎖脂肪族炭化水素基又は分岐鎖脂肪族炭化水素基を表わし、 R_4 は水素原子、アルキル基又は芳香族基を表わし、 X はハロゲン原子を表わし、 p は6～8の数を表わし、 m は0～5の数を表わし、 n は0～29の数を表わす。)

【0014】

本発明で使用するゲル化剤は、水素結合、配位結合等の分子間相互作用により高分子状会合体を形成してゲル化する自己組織性化合物である。中でも、置換基として水酸基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基及びアンモニウム基のうちの少なくとも1種を有する化合物であることが好ましい。このような化合物としては、具体的には、例えば、上記式(1)～(8)で表わされる化合物が挙げられる。

【0015】

式(1)で表される化合物は、双頭型アミノ酸誘導体である。式(1)において、 R_1 は、水素原子又は炭素数1～29の直鎖脂肪族炭化水素基若しくは分岐鎖脂肪族炭化水素基を表わす。直鎖脂肪族炭化水素基としては、例えば、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ラウリル基、トリデシル基、ミリスチル基、ペンタデシル基、パルミチル基、ヘプタデシル基、ステアリル基、アラキジル基、ド

コシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ヘキサコシル基、トリアコンシル基等が挙げられ、分岐鎖脂肪族炭化水素基としては、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、2-ヘキシルデシル基、2-メチルヘキサデシル基等が挙げられる。

【0016】

R_2 で表わされる基は、 R_1 と同様であり、水素原子又は炭素数1~29の直鎖脂肪族炭化水素基若しくは分岐鎖脂肪族炭化水素基を表わすが、最も好ましくはエチル基である。又、 R_1 、 R_2 は後述の液体電解質と同じ構造の基にしてもよい。

【0017】

R_4 で表わされる基は、水素原子又はアミノ酸の残基である。アミノ酸の残基としては、例えば、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、フェニルアラニン等の残基が挙げられる。中でも、バリン、ロイシンの残基であることが好ましい。又、上記アミノ酸は2量体以上のアミノ酸でもよい。

【0018】

式(2)で表わされる化合物は、トリアルキルアミンの第4級アンモニウム誘導体である。式(2)において、 $R_1 \sim R_3$ は、水素原子又は炭素数1~29の直鎖脂肪族炭化水素基若しくは分岐鎖脂肪族炭化水素基を表わす。直鎖脂肪族炭化水素基としては、例えば、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ラウリル基、トリデシル基、ミリスチル基、ペンタデシル基、パルミチル基、ヘプタデシル基、ステアリル基、アラキジル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ヘキサコシル基、トリアコンシル基、10-ウンデカニル基等が挙げられ、分岐鎖脂肪族炭化水素基としては、例えば、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、2-ヘキシルデシル基、2-メチルヘキサデシル基等が挙げられる。これらの置換基は、互いに同一でもよく、又、異なってもよい。好ましい基は、オクタデシル基であり、 $R_1 \sim R_3$ の全てがオクタデシル基であることが最も好ましい。又、後述の液体電解質と同じ構造の基にしてもよい。

【0019】

式(3)で表わされる化合物は、ベンゼンアミド誘導体である。式(3)において、側鎖に当たるアミド基の結合数は限定されず、即ちmの数は0~5である

。又、該アミド基のベンゼン環に対する置換位置は特に限定されない。又、ベンゼン環にメチル基、エチル基等の水素結合に関与しない置換基の有無も特に限定されない。

【0020】

又、 R_1 及び R_2 は、水素原子又は炭素数1～29の直鎖脂肪族炭化水素基若しくは分岐鎖脂肪族炭化水素基を表わす。具体的には、直鎖脂肪族炭化水素基としては、例えば、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ラウリル基、トリデシル基、ミリスチル基、ペンタデシル基、パルミチル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、アラキジル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ヘキサコシル基、トリアコンシル基、10-ウンデカニル基等が挙げられ、分岐鎖脂肪族炭化水素基としては、例えば、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、2-ヘキシルデシル基、2-メチルヘキサデシル基等が挙げられる。最も好ましい基は、オクタデシル基である。これらの置換基は、互いに同一でもよく、又、異なってもよい。又、後述の液体電解質と同じ構造の基にしてもよい。

【0021】

式(4)で表わされる化合物は、グルコンアミド誘導体である。式(4)において、 R_1 は、水素原子又は炭素数1～29の直鎖脂肪族炭化水素基若しくは分岐鎖脂肪族炭化水素基を表わす。具体的には、直鎖脂肪族炭化水素基としては、例えば、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ラウリル基、トリデシル基、ミリスチル基、ペンタデシル基、パルミチル基、ヘプタデシル基、ステアリル基、アラキジル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ヘキサコシル基、トリアコンシル基、10-ウンデカニル基等が挙げられ、分岐鎖脂肪族炭化水素基としては、例えば、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、2-ヘキシルデシル基、2-メチルヘキサデシル基等が挙げられる。又、後述の液体電解質と同じ構造の基にしてもよい。

【0022】

式(5)及び式(6)で表わされるコレステロール誘導体は、通常は、両者を混合することで使用される。その混合比は特に限定されないが、モル比で1:1に混合して用いることが好ましい。又、それぞれのnは0～29であればよいが

、 $n = 6$ であることが好ましい。

【0023】

式(7)で表わされる化合物は、 $N - (3 - \text{コレステリル}) - N - \text{メチル} - N$ 、 $N' - \text{ジアルキルアンモニウムハロゲン化物誘導体}$ である。 $R_1 \sim R_3$ は、水素原子又は炭素数1～29の直鎖脂肪族炭化水素基若しくは分岐鎖脂肪族炭化水素基を表わす。具体的には、直鎖脂肪族炭化水素基としては、例えば、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ラウリル基、トリデシル基、ミリスチル基、ペンタデシル基、パルミチル基、ヘプタデシル基、ステアリル基、アラキジル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ヘキサコシル基、トリアコンシル基、10-ウンデカニル基等が挙げられ、分岐鎖脂肪族炭化水素基としては、例えば、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、2-ヘキシルデシル基、2-メチルヘキサデシル基等が挙げられる。これらの置換基は、互いに同一でもよく、又、異なってもよい。又、後述の液体電解質と同じ構造の基にしてもよい。

又、 X はハロゲン原子を表わす。ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられるが、塩素原子が好ましい。

【0024】

式(8)で表わされる化合物は、シクロデキストリンである。シクロデキストリンには、 α 型($p = 6$)、 β 型($p = 7$)及び γ 型($p = 8$)があるが、 β 型を用いることが最も好ましい。

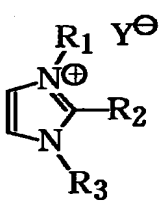
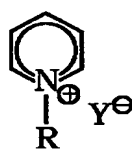
以上の式(1)～(8)で表わされるゲル化剤は、2種類以上混合して使用してもよい。

【0025】

本発明のゲル電解質は、上記に挙げたゲル化剤と液体電解質とからなる。液体電解質としては、動作温度下で液体状の高イオン伝導性物質であれば何れの物質でもよいが、例えば、下記の表1に示すイミダゾリウム塩又はピリジニウム塩等の液体電解質が好ましく使用できる。液体電解質の種類は特に限定されるものではなく、2種類以上を混合して使用してもよい。

【0026】

表 1：本発明に使用可能な液体電解質例

分類	具体例	
イミダゾリウム塩		$R_1 = -H, -CH_3, -C_2H_5, -C_3H_7, -C_4H_9$ $R_2 = -H, -CH_3, -C_2H_5, -C_3H_7, -C_4H_9$ $R_3 = -H, -CH_3, -C_2H_5, -C_3H_7, -C_4H_9$ $Y = BF_4^-, PF_6^-, ClO_4^-, F^-, Cl^-, Br^-, OH^-$
ピリジウム塩		$R = -H, -CH_3, -C_2H_5, -C_3H_7, -C_4H_9$ $Y = BF_4^-, PF_6^-, ClO_4^-, F^-, Cl^-, Br^-, OH^-$

上記式においてR、 $R_1 \sim R_3$ のうちで好ましい基は、Rが $-C_3H_7$ 、 R_1 が $-C_2H_5$ 、 R_2 が $-H$ 、 R_3 が $-CH_3$ であり、Yとして好ましいアニオンは、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $AlCl_4^-$ である。

【0027】

本発明では、上記の如き液体電解質に前記の如きゲル化剤を加えて混合し、必要に応じて加熱相溶させた後、室温にすることにより本発明のゲル電解質が得られる。この際使用するゲル化剤の量は、液体電解質100重量部当たり約0.1～20重量部の範囲であり、好ましくは1～10重量部の範囲である。ゲル化剤の使用量が上記範囲未満では、ゲル化が不十分であり、後に適当な形状の素子に成形及び維持することが困難である。一方、使用量が上記範囲を超えると得られるゲル電解質の電気特性が低下するので好ましくない。

【0028】

又、本発明においては、上記ゲル電解質の作製に当たり、ゲル化剤と液体電解質の相溶性を向上させ、均一化させる目的で少量の水や適当な有機溶剤を使用することができる。これらの溶媒は必要に応じて必要な時点で蒸発除去させることができる。

【 0 0 2 9 】

又、本発明においては、上記ゲル電解質の作製に当たり、下記表 2 に示すような、無機酸のアルカリ金属塩、有機酸のアルカリ金属塩、4 級アンモニウム塩又はアニオン性界面活性剤のような固体電解質を、上記液体電解質に添加してもよい。添加量は特に限定されないが、添加する場合には液体電解質 1 0 0 重量部当たり通常は 0. 1 ~ 1 0 0 重量部である。

【 0 0 3 0 】

表 2 : 固体電解質例

分類	具体例
無機酸陰イオン- アルカリ金属塩	XAsF_6 、 XPF_6 、 XBF_4 、 XClO_4 ($\text{X} = \text{H}$ 、 Li 、 K 、 Na)
有機酸陰イオン- アルカリ金属塩	XCF_3SO_3 、 $\text{XC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n = 2$ 、 4 、 8)、 $\text{XN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{XC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{XB}(\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{XB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ($\text{X} = \text{H}$ 、 Li 、 K 、 Na)
4 級アンモニウム塩	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{N} \cdot \text{Y}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Y}$ ($n = 10 \sim 18$)、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Y}$ ($n = 10 \sim 18$)、 ($\text{Y} = \text{BF}_4$ 、 PF_6 、 ClO_4 、 F 、 Cl 、 Br 、 OH)
アニオン性 界面活性剤	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO} \cdot \text{X}$ ($n = 10 \sim 18$)、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OC}_m\text{H}_{2m}\text{COO} \cdot \text{X}$ ($n = 10 \sim 18$ 、 $m = 10 \sim 18$)、 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COO} \cdot \text{X}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_{10}\text{H}_6\text{COO} \cdot \text{X}$ ($n = 10 \sim 18$)、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3 \cdot \text{X}$ ($n = 10 \sim 18$)、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OC}_m\text{H}_{2m}\text{SO}_3 \cdot \text{X}$ ($n = 10 \sim 18$ 、 $m = 10 \sim 18$)、 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3 \cdot \text{X}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3 \cdot \text{X}$ ($n = 10 \sim 18$)、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OSO}_3 \cdot \text{X}$ ($n = 10 \sim 18$)、 ($\text{X} = \text{H}$ 、 Li 、 K 、 Na)

【 0 0 3 1 】

又、本発明においては、上記ゲル電解質の作製に当たり、ゲル電解質の安定化のために安定化剤を添加してもよいが、その場合の安定化剤は、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメトキシエタン、エタノール等のアルコール類、ポリカーボネート等のカーボネート類等の公知のものでよく、液体電解質や液体電解液中のゲル化剤と溶解すれば使用可能であり、種類は特に限定されるものではない。

以上の如くして得られる本発明のゲル電解質は、電池、コンデンサ、電気化学センサー、又はエレクトロクロミック素子等の電気化学素子の電解質として利用することができる。本発明のゲル電解質は、特定のゲル化剤を使用しているため、電解液の漏洩といった問題がなく、長期安定性に優れている。

【 0 0 3 2 】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に具体的に説明する。尚、以下の記載で、「%」とあるものは特に断らない限り重量基準である。ゲル化剤は市販品若しくは公知の方法に基づき合成して使用した。

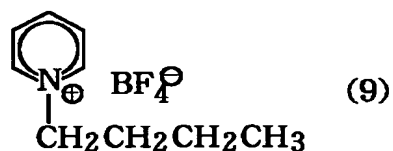
【 0 0 3 3 】

(実施例 1)

式 (1) で表わされる化合物であって、 R_1 がドデシル基、 R_2 がエチル基、 R_4 がイソプロピル基である化合物 (試料 A) について、表 1 に示した液体電解質である n -ブチルピリジニウムテトラフルオロボレート ($PyBF_4$) (式 9) に対するゲル化能を試験管倒立法により確認した。

【 0 0 3 4 】

$PyBF_4$ に対して試料 A を 3 % 添加したものを試験管に入れ、約 50℃ 以上で加熱溶解し、25℃ (室温) で 1 時間放置して冷却したところ、内容物がゲル化していることを確認した。又、加熱溶解した後に室温放置でなく、氷水やドライアイス等の冷媒中で急冷した場合でも、内容物は同様にゲル化することを確認した。又、これら得られたゲルを、更に室温で 6 ヶ月放置した後に観察したところ、 $PyBF_4$ は流出しておらず、変色も起こらなかった。



【0035】

(実施例 2)

式(2)で表わされる化合物であって、 $R_1 \sim R_3$ が何れもオクタデシル基である化合物(試料B)について、実施例1と同様に液体電解質(PyBF_4)に対するゲル化能を試験した。その結果、実施例1と同様に、内容物が有機溶媒を添加することなくゲル化した。又、得られたゲルを室温で6ヶ月放置した後に観察したところ、 PyBF_4 は流出しておらず、変色も起こらなかった。更に、固体電解質としてリチウムテトラフルオロボレート(LiBF_4)を PyBF_4 に対して50%添加して同様の試験を行ったが、ゲルに対する影響は見られなかった。

【0036】

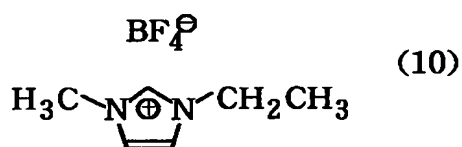
(実施例 3)

式(3)で表わされる化合物であって、 R_1 及び R_2 がオクタデシル基であり、 $m=2$ である化合物(試料C)について、実施例1と同様に液体電解質(PyBF_4)に対するゲル化能を試験した。その結果、実施例1と同様に内容物が、有機溶媒を添加することなくゲル化した。又、得られたゲルを室温で6ヶ月放置した後に観察したところ、 PyBF_4 は流出しておらず、変色も起こらなかった。

【0037】

(実施例 4)

液体電解質を、表1に示した1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート(ImBF_4) (式10)に代えた以外は実施例3と同じ操作でゲル化能を試験したところ、実施例3と同様に、内容物が有機溶媒を添加することなくゲル化した。又、得られたゲルを室温で6ヶ月放置した後に観察したところ、 ImBF_4 は流出しておらず、変色も起こらなかった。



【0038】

(実施例5)

式(4)で表わされる化合物であって、 R_1 がオクチル基である化合物(試料D)について、 PyBF_4 に少量の γ -ブチロラク톤を加え、この溶液に対し試料Dを3%添加したものを試験管に入れ、約50℃以上で加熱溶解し、25℃(室温)で1時間放置して冷却したところ、内容物がゲル化していることを確認した。又、実施例1と同様に、各種冷媒中で急冷した場合でも、同様に内容物がゲルすることを確認した。更に、得られたゲルを室温で6ヶ月放置した後に観察したところ、 PyBF_4 は流出しておらず、変色も起こらなかった。

【0039】

(実施例6)

式(5)で表わされる化合物であって、 $n=6$ である化合物(試料E)及び式(6)で表わされる化合物であって、 $n=6$ である化合物(試料F)を、それぞれ混合比がモル比で1:1になるように調整し、実施例1と同様に液体電解質(PyBF_4)に対するゲル化能を試験したところ、内容物がゲル化したことを確認した。又、得られたゲルを室温で6ヶ月放置した後に観察したところ、 PyBF_4 は流出しておらず、変色も起こらなかった。

【0040】

(実施例7)

式(7)で表わされる化合物であって、 R_1 及び R_2 がオクタデシル基、 R_3 がメチル基、Xが塩素原子ある化合物(試料G)について、実施例1と同様に液体電解質(PyBF_4)に対するゲル化能を試験したところ、内容物がゲル化したことを確認した。又、得られたゲルを室温で6ヶ月放置した後に観察したところ、 PyBF_4 は流出しておらず、変色も起こらなかった。

【0041】

(実施例 8)

液体電解質を、表 1 に示した 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート (ImBF_4) (式 10) に代えた以外は、実施例 7 と同じ操作でゲル化能を試験したところ、実施例 7 と同様に内容物が有機溶媒を添加することなくゲル化した。又、得られたゲルを室温で 6 ヶ月放置した後に観察したところ、 PyBF_4 は流出しておらず、変色も起こらなかった。

【0042】

(実施例 9)

式 (8) で表わされる化合物であって、 p が 7 である β -シクロデキストリン (試料 H) について、実施例 1 と同様に液体電解質 (PyBF_4) に対するゲル化能を試験したところ、内容物は水を少量添加することでゲル化したことを確認した。又、得られたゲルを室温で 6 ヶ月放置した後に観察したところ、 PyBF_4 は流出しておらず、変色も起こらなかった。

【0043】

(比較例 1)

分子量 7,000 のポリメチルメタクリレートに液体電解質 (PyBF_4) を添加し、90℃に加熱して冷却した後のゲル化能を試験管倒立法により測定したところ、ポリメチルメタクリレートの添加量が 20% 以下では、 PyBF_4 の流出が見られ、内容物はゲル化しなかった。

【0044】

(実施例 10)

実施例 1 で作製したゲル電解質の導電率を測定した。

ガラス基板上に金蒸着し、電極面積を 1 cm^2 にしたセルを作製し、そこへ約 50℃ 以上で加熱融解した実施例 1 のゲル電解質を注入し、25℃ (室温) で放置しゲル化させた。これを、ソーラトロン社製 SI 1260 によりインスピーダンス測定を行なった。その結果を図 1 に示す。この図から導電率の低下を抑えたゲル電解質が得られていることがわかる。

【0045】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、特定のゲル化剤を使用することにより、長期安定性及び機械的強度に優れたゲル電解質を提供することができる。

又、本発明にかかるゲル電解質は、ゲル化剤と液体電解質とを必要に応じて加熱溶解して冷却するだけで得られるので、従来的高分子ゲル電解質の製造工程より工程を少なくでき、製造コストの低減を図ることができる。

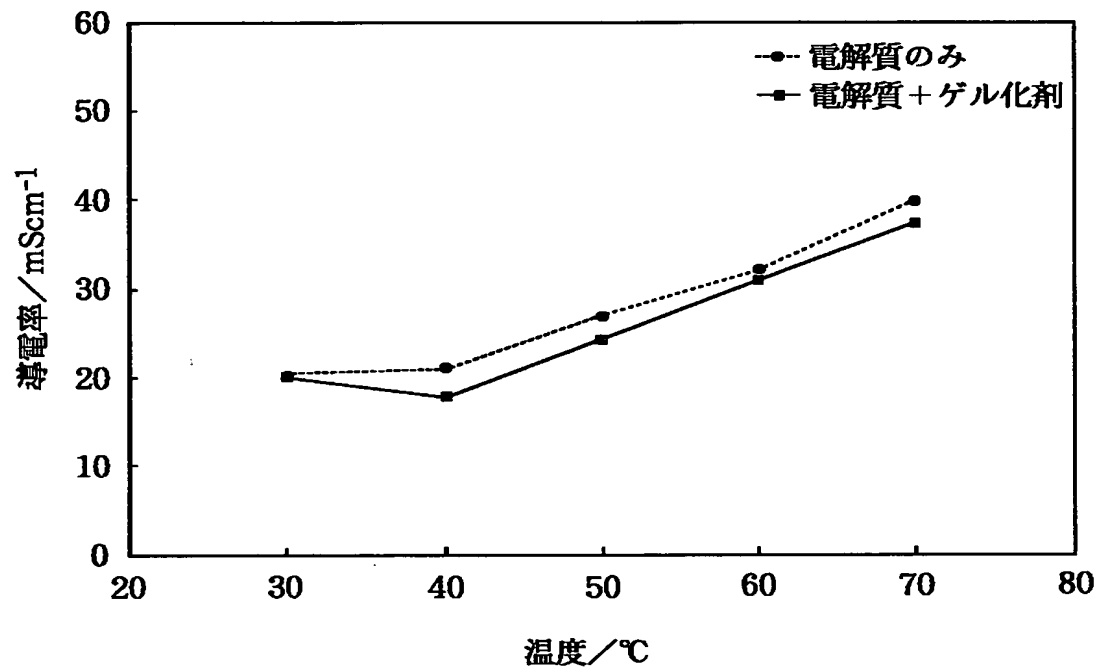
【図面の簡単な説明】

【図 1】

ゲル電解質の温度による導電率。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 少ない添加量で電解液をゲル化できるゲル化剤を用いることにより、伝導度の低下をできるだけ抑え、且つ化学的に安定なゲル電解質を提供すること。

【解決手段】 少なくとも、ゲル化剤及び動作温度下で液体状の高イオン伝導性物質から構成されていることを特徴とするゲル電解質。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社